

(19) 日本国特許庁 (J P)

再公表特許 (A 1)

(11) 国際公開番号

W O 0 1 / 0 1 7 7 6 8

発行日 平成15年 3 月25日 (2003. 3. 25)

(43) 国際公開日 平成13年 3 月15日 (2001. 3. 15)

(51) Int.Cl.⁷

B 3 2 B 15/08

識別記号

1 0 4

F I

B 3 2 B 15/08

1 0 4 A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)

出願番号 特願2001-521540(P2001-521540)
(21) 国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 6 0 1 7
(22) 国際出願日 平成12年 9 月 5 日 (2000. 9. 5)
(31) 優先権主張番号 特願平11-253339
(32) 優先日 平成11年 9 月 7 日 (1999. 9. 7)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 東洋鋼鋳株式会社
東京都千代田区四番町 2 番地12
(72) 発明者 胡 連春
山口県下松市東豊井1296番地の 1 東洋鋼
鋳株式会社 技術研究所内
(72) 発明者 毎田 知正
山口県下松市東豊井1296番地の 1 東洋鋼
鋳株式会社 技術研究所内
(72) 発明者 高橋 聡
山口県下松市東豊井1296番地の 1 東洋鋼
鋳株式会社 技術研究所内
(74) 代理人 弁理士 太田 明男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂被覆金属板およびそれを用いた缶

(57) 【要約】

本発明は、薄肉化絞り加工のような厳しい成形加工を施してもクラックが生じたり割れたりすることがなく、加工性および耐食性に優れたポリエステル樹脂被覆金属板、およびそれを用いた内容物のフレーバー性に優れた缶を提供することを目的とする。このため、本発明のポリエステル樹脂被覆金属板は、固有粘度が0. 6～1. 4で、無配向のポリエステル樹脂を用い、かつ金属板の缶内面となる側を、上層のポリエステル樹脂が下層のポリエステル樹脂の融解温度よりも高い融解温度を有する2層の樹脂で金属板を被覆し、缶外面となる側を、上層と芯層が下層のポリエステル樹脂の融解温度よりも高い融解温度を有し、かつ上層と下層の白色顔料含有量を芯層の白色顔料含有量より少なくさせた3層の樹脂で被覆することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属板の両面に、固有粘度が0.6～1.4である無配向のポリエステル樹脂を被覆してなるポリエステル樹脂被覆金属板。

【請求項2】 金属板の少なくとも片面に、顔料を含有しない透明ポリエステル樹脂を被覆してなる、請求項1に記載のポリエステル樹脂被覆金属板。

【請求項3】 前記透明ポリエステル樹脂が、金属板と接する下層樹脂層とその上に設けられた上層樹脂層の2層樹脂からなり、上層樹脂の融解温度が下層樹脂の融解温度より高いことを特徴とする、請求項2に記載のポリエステル樹脂被覆金属板。

【請求項4】 金属板の少なくとも片面に、顔料を含有する着色ポリエステル樹脂を被覆してなる、請求項1に記載のポリエステル樹脂被覆金属板。

【請求項5】 前記着色ポリエステル樹脂が、15～40重量%の顔料を含有することを特徴とする、請求項4に記載のポリエステル樹脂被覆金属板。

【請求項6】 前記着色ポリエステル樹脂が、金属板と接する下層樹脂層と、その上に設けられた芯層樹脂と、さらにその上に設けられた上層樹脂層の3層樹脂からなり、上層樹脂および芯層樹脂のいずれの融解温度とも、下層樹脂の融解温度より高いことを特徴とする、請求項4または5に記載のポリエステル樹脂被覆金属板。

【請求項7】 前記3層樹脂層において、前記芯層が、前記3層樹脂全体で含有する顔料の90～100%を含有することを特徴とする、請求項6に記載のポリエステル樹脂被覆金属板。

【請求項8】 前記顔料が二酸化チタンであることを特徴とする、請求項4～7のいずれかに記載のポリエステル樹脂被覆金属板。

【請求項9】 前記金属板が錫めっき鋼板、ティンフリースチール、アルミニウム合金板のいずれかである、請求項1～8のいずれかに記載のポリエステル樹脂被覆金属板。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載のポリエステル樹脂被覆金属板を用いてなる缶。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、両面に無配向のポリエステル樹脂を被覆した金属板、およびそれを用いた缶に関する。より詳細には、成形性、耐食性、および内容物のフレーバー性（風味の不変性）に優れた、特に飲料缶に適用するポリエステル樹脂被覆金属板、およびそれに深絞り加工や絞りしごき加工を施してなる缶に関する。

背景技術

近年、ポリエステル樹脂を２軸方向に延伸した配向フィルムを金属板に被覆し、絞り比や缶側壁部の減厚率を高める薄肉化絞り加工等の厳しい成形加工を用いて製缶した缶が、主に、飲料缶の用途で用いられている。この２軸配向ポリエステルフィルムを被覆金属板を薄肉化絞り加工すると、金属板表面に被覆された樹脂フィルムが、変形量の大きい加工に完全に対応できず、フィルムに微小なクラックが生じて耐食性が劣化したり、加工時にフィルムが割れて破洞し、製缶が不可能になることがあり、さらに絞り比や減厚率を高めて缶のコストダウンを図ることが極めて困難になっている。ポリエステルフィルムの２軸配向を低下もしくは無配向化させると成形加工性は向上するが、樹脂の結晶性が低下するために樹脂フィルムの水や酸素に耐する耐透過性が低下し、製缶した缶に内容物を充填して長期間経時させた場合の耐食性および内容物のフレーバー性が不良となる。

本発明は、薄肉化絞り加工のような厳しい成形加工を施してもクラックが生じたり割れたりすることがなく、加工性および耐食性に優れたポリエステル樹脂被覆金属板、およびそれを用いた内容物のフレーバー性に優れた缶を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明のポリエステル樹脂被覆金属板は、金属板の両面に、固有粘度が０．６～１．４である無配向のポリエステル樹脂を被覆してなることを特徴とする。

この被覆金属板においては、金属板の少なくとも片面に、顔料を含有しない透明ポリエステル樹脂を被覆してなることが好ましい。

本発明のポリエステル樹脂被覆金属板は、前記の透明ポリエステル樹脂が、金属板と接する下層樹脂層とその上に設けられた上層樹脂層の２層樹脂からなり、

上層樹脂の融解温度が下層樹脂の融解温度より高いことを特徴とする。

またこのポリエステル樹脂被覆金属板においては、金属板の少なくとも片面に、顔料を含有する着色ポリエステル樹脂を被覆してなることが好ましい。

本発明のポリエステル樹脂被覆金属板は、前記の着色ポリエステル樹脂が、15～40重量%の顔料を含有することを特徴とする。

本発明のポリエステル樹脂被覆金属板は、前記の着色ポリエステル樹脂が、金属板と接する下層樹脂層と、その上に設けられた芯層樹脂と、さらにその上に設けられた上層樹脂層の3層樹脂からなり、上層樹脂および芯層樹脂のいずれの融解温度とも、下層樹脂の融解温度より高いことを特徴とする。

このポリエステル樹脂被覆金属板においては、3層樹脂層において、芯層が、3層樹脂全体で含有する顔料の90～100%を含有することが好ましい。

さらに、前記のポリエステル樹脂被覆金属板においては、顔料が二酸化チタンであることが好ましい。

また、この被覆金属板においては、金属板が、錫めっき鋼板、ティンフリースチール、アルミニウム合金板のいずれかであることが好ましい。

本発明の缶は、前記のポリエステル樹脂被覆金属板を用いてなることを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、固有粘度が0.6～1.4である無配向のポリエステル樹脂を金属板の両面に被覆したポリエステル樹脂被覆金属板であり、薄肉化絞り加工のような厳しい成形加工を施しても樹脂にクラックが生じたり割れたりすることがなく、優れた加工性および耐食性を示す。また本発明のポリエステル樹脂被覆金属板を用いた缶は、内容物のフレーバー性に優れている。

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明に適用するポリエステル樹脂について説明する。ポリエステル樹脂としては、エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート、1,4-シクロヘキサジメチルテレフタレート、エチレンイソフタレート、ブチレンイソフタレート、エチレンアジペート、ブチレンアジペート、エチレンナフタレート、ブチレンナフタレートのいずれか1種類以上のエステルを含有するポリエステル

樹脂であることが好ましい。ポリエステル樹脂は、これらのエステルモノマーの1種類以上を重縮合して得られたポリエステル樹脂であるか、または、これらのポリエステル樹脂の2種類以上をブレンドしてなるポリエステル樹脂であることが好ましい。また上記以外のもの、エステル単位の酸成分として、セバシン酸、トリメリット酸などを用いたものなど、またエステル単位のアルコール成分として、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトールなどを用いたものを用いてもよい。

本発明に用いるポリエステル樹脂は、薄肉化絞り加工のような厳しい加工を樹脂のクラック、割れ、削れ、および剥離等を生じることなく実施可能とするため、成加工形性に優れた無配向の状態で使用することを前提とするために、樹脂の固有粘度を高め、樹脂を強化させる必要がある。このため、上記のポリエステル樹脂の固有粘度を0.6～1.4の範囲とすることが好ましく、0.8～1.2の範囲とすることがより好ましい。固有粘度が0.6未満のポリエステル樹脂を用いた場合は樹脂の強度が極端に低下し、本発明の目的とする、薄肉化絞り加工缶に適用できない。また、内容のフレーバー性も劣り、好ましくない。一方、樹脂の固有粘度が1.4を超えると樹脂を加熱溶融させた際の溶融粘度が極端に高くなり、ポリエステル樹脂を金属板に被覆する作業が極めて困難になる。

また、本発明のポリエステル樹脂被覆金属板は、缶に成形した際に缶内面側となる金属板の少なくとも片面は、顔料を含有していない無色透明のポリエステル樹脂で被覆されていることが好ましい。この透明ポリエステル樹脂は単層樹脂であってもよいし、それぞれ特性の異なる複数の種類の樹脂からなる、少なくとも上下2層からなる多層樹脂であってもよい。単層樹脂の場合は、半結晶化時間が50秒未満の結晶性の高いポリエステル樹脂を用いると金属板との密着性に乏しく、薄肉化深絞り加工のような厳しい加工を施すと樹脂が金属板から剥離しやすく、また樹脂の割れや微少クラックも発生しやすく好ましくない。2層樹脂の場合は金属板と接する下層樹脂は、融解温度がその上に設ける上層樹脂の融解温度よりも低く、好ましくは5℃以上低く、かつ半結晶化時間が50秒以上でかつ上層樹脂の半結晶化時間より長い、すなわち結晶化しにくい樹脂であることが好ましい。

本発明で言う融解温度は、示差走査熱分析装置（DSC）を用いて樹脂を10℃/分の加熱速度で加熱した際に生じる吸熱ピークの最大深さを示す温度のことを指す。また本発明で言う半結晶化時間は、DSCを用いて樹脂を加熱熔融した後急冷して非晶質化し、再び結晶化領域の一定温度に昇温して一定時間保持して結晶化させた際の、保持開始から連続的に測定した吸熱量の曲線において一定時間経過後に出現する吸熱ピークの最低部が出現するまでの時間を半結晶化時間として定義する。

無配向のポリエステル樹脂を被覆した金属板に、薄肉化絞り加工のような厳しい成形加工を施して製缶した缶は、成形加工で樹脂中に生じた応力を緩和し、樹脂を結晶化させて耐食性を向上させるために熱処理が施される。熱処理温度が低い場合は結晶化が十分に進行せず、耐食性を十分に向上させることができない。熱処理温度が高い場合は脆い粗大な結晶に成長し、耐衝撃性が劣るようになる。そのため、耐食性と耐衝撃性の両方を満足させる熱処理温度は極めて狭く、温度範囲の管理が著しく困難であった。金属板に被覆するポリエステル樹脂を、上記のように金属板と接する下層に融解温度が低く結晶化しにくいポリエステル樹脂を用い、上層に融解温度が高く結晶化しやすいポリエステル樹脂を用いた2層樹脂とすることにより、成形加工後の缶を幅広い温度範囲で熱処理することが可能となる。

上記の無着色透明のポリエステル樹脂の厚さは5～60μmであることが好ましく、10～40μmであることがより好ましい。厚さが5μm未満の場合は樹脂を金属板に被覆する作業が著しく困難となり、また薄肉化絞り加工を施した後の樹脂層に欠陥が生じやすく、耐透過性も十分ではない。一方、厚さを増加させると耐透過性は十分となるが、60μm以上に厚くすることは経済的に不利となる。上下2層の樹脂を被覆する場合、上層の樹脂の厚さは2～30μm、下層の樹脂の厚さは3～58μmであることが好ましい。上層の樹脂の厚さが極端に薄い場合は内容物によっては耐透過性およびフレーバー性が十分でなくなることがあり、一方、下層の樹脂の厚さが極端に薄い場合は加工密着性が不十分となる。上記樹脂中に、必要な特性を損なわない範囲で安定剤、酸化防止剤、シリカなどの滑剤を含有させても差し支えない。

さらに、本発明のポリエステル樹脂被覆金属板は、缶に成形した際に缶外面側となる金属板の少なくとも片面は、ルチル型またはアナターゼ型の二酸化チタン、亜鉛華、グロスホワイト、沈降性硫酸パーライト、炭酸カルシウム、石膏、沈降性シリカ、エアロジル、タルク、焼成または未焼成クレイ、炭酸バリウム、アルミナホワイト、合成または天然のマイカ、合成ケイ酸ハルシウム、炭酸マグネシウムのような白色無機顔料、カーボンブラック、マグネタイトのような黒色無機顔料、ベンガラ、鉛丹のような赤色無機顔料、群青、コバルトブルーなどの青色無機顔料、黄鉛、亜鉛黄のような黄色無機顔料や、各種の色を有する有機顔料、好ましくは、白色の三酸化チタンを含有する着色ポリエステル樹脂で被覆されていることが好ましい。この着色ポリエステル樹脂は、前記の透明ポリエステル樹脂と同様に単層樹脂であってもよいし、またはそれぞれ特性の異なる複数の種類の樹脂からなる、少なくとも上層、下層およびその間に設ける芯層からなる3層樹脂のような多層樹脂であってもよい。多層樹脂の場合は、前記の透明ポリエステル樹脂と同様に、金属板と接する下層樹脂は、融解温度がその上に設けるいずれの層の樹脂の融解温度よりも低く、好ましくは5℃以上低く、かつ半結晶化時間が50秒以上で、かつその上に設けるいずれの層の樹脂の半結晶化時間より長い、すなわち結晶化しにくい樹脂であることが好ましい。

前記着色ポリエステル樹脂が、金属板と接する下層樹脂層と、その上に設けられた芯層樹脂と、さらにその上に設けられた上層樹脂層の3層樹脂からなる場合は、上層樹脂および芯層樹脂のいずれの融解温度とも、下層樹脂の融解温度より高く、好ましくは5℃以上高く、かつ半結晶化時間が下層樹脂の半結晶化時間より短い、すなわち結晶化しやすいことが好ましい。

上記の着色ポリエステル樹脂の厚さは5～50μmであることが好ましく、10～40μmであることがより好ましい。厚さが10μm未満の場合は樹脂中に含有する顔料の量が少なく、下地の金属板の色調を十分に隠蔽できない。また樹脂を金属板に被覆する作業が著しく困難となり、さらに薄肉化絞り加工を施した後の樹脂層に欠陥が生じやすい。一方、厚さを増加させると十分な下地の隠蔽性が得られ、被覆作業性は良好となるが、50μm以上に厚くすることは経済的に不利となる。

上記の着色ポリエステル樹脂は、15～40重量%の顔料を含有していることが好ましい。含有量が15重量%未満の場合は下地金属板の色調を十分に隠蔽することができない。一方、40重量%を超えて含有させると樹脂の密着性や加工性が不良となり、缶に成形加工する際に樹脂の剥離、破断、削れが生じやすくなる。

着色樹脂を3層樹脂とする場合は、上層および下層の樹脂の厚さは1～15 μ m、芯層の樹脂の厚さは3～48 μ mであることが好ましい。この3層樹脂の場合、樹脂層全体で含有する上記の量の顔料の90から100%を芯層に含有させ、上層および下層の顔料の含有量は両層で10%未満とすることが好ましい。このように、上層および下層に含有させる顔料の量を少なくすることにより、缶に成形加工する際の樹脂の剥離、破断、削れを生じにくくし、また上層に含まれる硬質の顔料粒子による成形工具の摩耗も減少させることが可能となる。また3層樹脂においては、下層の樹脂の厚さが極端に薄い場合は加工密着性が不十分となり、上層の樹脂の厚さが極端に薄い場合は成形加工性が不良となる。

またさらに、上記樹脂中に、必要な特性を損なわない範囲で安定剤、酸化防止剤、シリカなどの滑剤を含有させても差し支えない。

本発明のポリエステル樹脂被覆金属板の基板となる金属板としては、通常の缶用素材として広範に使用されているぶりきや電解クロム酸処理鋼板（ティンフリースチール、以下TFSで示す）などの各種表面処理鋼板、およびアルミニウム合金板を使用することができる。表面処理鋼板としては10～200mg/m²の皮膜量の金属クロムからなる下層と、クロム換算で1～30mg/m²の皮膜量のクロム水和酸化物からなる上層とからなる2層皮膜を鋼板上に形成させたティンフリースチールが好ましく、本発明のポリエステル樹脂との十分な密着性を有し、さらに耐食性も兼ね備えている。ぶりきとしては、鋼板表面に錫を0.1～11.2g/m²のめっき量でめっきし、その上にクロム換算で1～30mg/m²の皮膜量の金属クロムとクロム水和酸化物からなる2層皮膜を形成させたもの、またはクロム水和酸化物のみからなる単層皮膜を形成させたものが好ましい。いずれの場合も基板となる鋼板は缶用素材として一般的に使用されている低炭素冷延鋼板であることが好ましい。鋼板の板厚さ0.1～0.32mmである

ことが好ましい。アルミニウム合金板に関しては、JISの3000系、または5000系のものが好ましく、表面に電解クロム酸処理により、 $0 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ の皮膜量の金属クロムからなる下層と、クロム換算で $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ の皮膜量のクロム水和酸化物からなる上層とからなる2層皮膜を形成させたものか、またはリン酸クロメート処理によりクロム換算で $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ のクロム成分と、リン換算で $0 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ のリン成分が付着しているものが好ましい。アルミニウム合金板の板厚は $0.15 \sim 0.4 \text{ mm}$ であることが好ましい。

本発明のポリエステル樹脂を金属板に被覆する方法としては、公知のフィルム積層法、押出積層法のいずれも適用可能である。

フィルム積層法で被覆する場合は、樹脂ペレットを樹脂の融解温度より $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 高い温度で加熱溶解し、Tダイから冷却したキャストロール上にキャストし、延伸せずにコイラーに巻き取り、無配向樹脂フィルムを作製する。一方、長尺帯状の金属板をアンコイラーから解き戻しながら樹脂の融解温度より $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 高い温度で加熱し、この加熱金属板に無配向樹脂フィルムを解き戻しながら当接し、1対のラミネートロールで挟み付けて圧着した後、直ちに水中に急冷する。押出積層法で被覆する場合は、樹脂ペレットを樹脂の融解温度より $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 高い温度で加熱溶解し、アンコイラーから解き戻される長尺帯状の金属板上にTダイから直接キャストした後、直ちに水中に急冷する。

また、ポリエステル樹脂と金属板の間に接着剤を介在させて積層してもよい。この積層方法は、フィルム積層法において金属板のめっき層が溶解するため、金属板の温度をあまり高温とすることができないぶりきなどを使用した場合に適用される。本発明において接着剤の種類は特に規定するものではないが、エポキシ/フェノール系接着剤、エポキシ/ユリア系接着剤、ウレタン系接着剤などの接着剤が好適に使用できる。

(実施例)

以下、本発明を実施例にてさらに詳細に説明する。

金属板の片面および他の片面に被覆する表1に示すポリエステル樹脂、および顔料として表2に示す含有量で白色の二酸化チタンを含有させたポリエステル樹

脂（以下、白色樹脂という）を、2軸押出機を用いてそれぞれの融解温度（ T_m ）より30℃前後高い温度に加熱して溶解混合した後、ノズル幅1000mmのTダイ（2層および3層樹脂の場合は2層および3層の共押出が可能なTダイ）に送り込み、ダイノズルから押し出した後、フィルム幅：800mmにトリムし、無配向フィルムとして巻き取った。表1のPETはポリエチレンテレフタレートであり、PETIはエチレンテレフタレートとエチレンイソフタレート共重合ポリエステル樹脂である。また、試料番号17の透明樹脂の下層、および白色樹脂の下層に用いたポリエステル樹脂は、PETI10モル%（67wt%）とPETI25モル%（33wt%）のブレンド樹脂である。

試料番号	金属板	缶内面側ポリエステル樹脂										区分
		上層					下層					
		組成 (イソフタル酸 のモル%)	固有 粘度	融解 温度 (℃)	半結晶 化時間 (秒)	厚さ (μm)	組成 (イソフタル酸 のモル%)	固有 粘度	融解 温度 (℃)	半結晶 化時間 (秒)	厚さ (μm)	
1	ぶりき	PETI-12	0.5	226	45	25	—	—	—	—	—	比較例
2	ぶりき	PETI-12	0.6	226	55	25	—	—	—	—	—	本発明
3	ぶりき	PETI-12	0.8	226	58	25	—	—	—	—	—	本発明
4	ぶりき	PETI-12	1.2	226	65	25	—	—	—	—	—	本発明
5	ぶりき	PETI-12	1.4	226	70	25	—	—	—	—	—	本発明
6	ぶりき	PETI-12	0.8	226	58	25	—	—	—	—	—	比較例
7	TFS	PETI-12	0.8	226	58	2	PETI-25	1.0	—	非晶	3	本発明
8	TFS	PETI-12	0.8	226	58	2	PETI-20	1.0	210	182	58	本発明
9	TFS	PETI-10	0.8	229	49	10	PETI-15	1.0	220	138	15	本発明
10	TFS	PETI-10	1.0	230	63	20	PETI-12	1.0	226	65	5	本発明
11	TFS	PETI-5	0.8	240	14	30	PETI-12	1.0	226	65	20	本発明
12	TFS	PETI-5	1.0	240	27	30	PETI-12	1.0	226	65	20	比較例
13	TFS	PETI-10	1.0	230	63	6	PETI-15	1.0	220	138	15	本発明
14	TFS	PETI-5	1.0	240	27	6	PETI-15	1.0	220	138	25	本発明
15	TFS	PETI-5	1.0	240	27	4	PETI-15	1.0	220	138	25	本発明
16	TFS	PETI-10	1.0	230	63	4	PETI-15	1.0	220	138	16	本発明
17	アルミニウム 合金板	PETI-12	0.8	226	58	5	PETI-10 (67wt%)+ PETI-25 (33wt%)	0.8 1.0	220 (7°レンド後)	70	16	本発明

缶外面側ポリエスチル樹脂

区分

試料番号

上層										芯層					下層					TiO ₂ 含有量 (wt%)
組成 (γ/β外酸のモル%)	固有粘度	融解温度 (℃)	半結晶化時間 (秒)	TiO ₂ /層 (%)	厚さ (μm)	組成 (γ/β外酸のモル%)	固有粘度	融解温度 (℃)	半結晶化時間 (秒)	TiO ₂ /層 (%)	厚さ (μm)	組成 (γ/β外酸のモル%)	固有粘度	融解温度 (℃)	半結晶化時間 (秒)	TiO ₂ /層 (%)	厚さ (μm)	TiO ₂ 含有量 (wt%)		
1 PETI-12	0.5	226	45	100	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12	比較例	
2 PETI-12	0.6	226	55	100	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	本発明	
3 PETI-12	0.8	226	58	100	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	本発明	
4 PETI-12	1.2	226	65	100	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	本発明	
5 PETI-12	1.4	226	70	100	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	本発明	
6 PETI-12	0.8	226	58	100	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	45	比較例	
7 PETI-12	0.8	226	58	2	15	PETI-15	0.8	220	130	96	20	PETI-35	0.8	—	非晶	2	15	35	本発明	
8 PETI-10	0.8	230	49	1	3	PETI-15	0.8	220	130	95	10	PETI-20	0.8	211	166	4	2	35	本発明	
9 PETI-5	0.8	240	14	1	3	PETI-12	0.8	226	58	94	12	PETI-15	0.8	220	130	5	3	35	本発明	
10 PETI-5	0.8	240	14	0	1	PETI-12	0.8	226	58	90	48	PETI-12	0.8	226	58	10	1	35	本発明	
11 PETI-5	0.8	240	14	0	1	PETI-12	0.8	226	58	100	10	PETI-12	0.8	226	58	0	1	35	本発明	
12 PETI-5	0.8	240	14	0	1	PETI-12	0.8	226	58	85	10	PETI-12	0.8	226	58	15	1	35	比較例	
13 PETI-5	1.0	240	27	0	2	PETI-5	1.0	240	27	100	12	PETI-10	0.8	229	49	0	2	35	本発明	
14 PETI-5	1.0	240	27	0	2	PETI-5	1.0	240	27	100	15	PETI-15	1.0	220	138	0	2	35	本発明	
15 PETI-5	1.0	240	27	0	2	PETI-5	1.0	240	27	100	15	PETI-10	1.0	230	63	0	2	35	本発明	
16 PETI-10	1.0	230	63	0	2	PETI-5	1.0	240	27	100	12	PETI-15	1.0	220	138	0	2	35	本発明	
17 PETI-5	0.8	240	14	0	3	PETI-12	0.8	240	58	100	12	PETI-10 (67wt%) + PETI-25 (33wt%)	0.8 1.0	220 (70℃後)	70	0	2	35	本発明	

金属板として下記に示す表面処理を施した長尺帯状の3種類の金属板を用意

した。

1) TFS

板厚: 0.18mm

板幅：800mm

金属クロム量： $150\text{mg}/\text{m}^2$

クロム水和酸化物量：（クロムとして） $18\text{mg}/\text{m}^2$ 2）ぶりき

板厚：0.18mm

板幅：800mm

錫めっき量： $0.2\text{g}/\text{m}^2$

クロム水和酸化物量：（クロムとして） $7\text{mg}/\text{m}^2$ 3）アルミニウム合金板

板厚：0.26mm

板幅：800mm

皮膜量：（リンとして） $9\text{mg}/\text{m}^2$

（クロムとして） $8\text{mg}/\text{m}^2$

上記のいずれかの金属板の片

ポリエステル樹脂、および表2に示すいずれかの白色樹脂の無配向フィルムを、公知の積層装置を用いて積層した。1対のラミネートロールと接触する直前の金属板の温度は、TFSおよびアルミニウム合金板の場合はポリエステル樹脂の T_m より約 30°C 高い温度、ぶりきの場合は 200°C とした。ぶりきに積層する場合は、事前にポリエステル樹脂および白色樹脂の無配向フィルムの片面に厚さ：1.0 μm のエポキシ/フェノール系接着剤を塗布し乾燥固化し、塗布面がぶりき面と接するようにして積層した。150m/分の積層速度で積層した後、直ちに水中に急冷し、次いで乾燥した。

このようにして、片面にポリエステル樹脂、他の片面に白色樹脂を積層したポリエステル樹脂被覆金属板を作成した。上記のようにして得られたポリエステル樹脂被覆金属板を、下記のように薄肉化絞り加工法を用いて有底円筒状の缶に成形加工した。

ポリエステル樹脂被覆金属板を直径：160mmのブランクに打ち抜いた後、白色樹脂被覆面が缶の外面となるようにして、缶底径：100mmの絞り缶とした。次いで再絞り加工により、缶底径：80mmの再絞り缶とした。さらにこの

再絞り缶を複合加工により、ストレッチ加工と同時にしごき加工を行い、缶底径：65mmの絞りしごき缶とした。この複合加工は、缶の上端部となる再絞り加工部としごき加工部の間隔は20mm、再絞りダイスの肩アールは板厚の1.5倍、再絞りダイスとポンチのクリアランスは板厚の1.0倍、しごき加工部のクリアランスは元板厚の50%となる条件で実施した。次いで公知の方法で缶上部をトリミングし、ネックイン加工、フランジ加工を施した。

次に、ポリエステル樹脂、およびポリエステル樹脂被覆金属板の評価方法を説明する。

(樹脂層の厚さ)

無配向フィルムをエポキシ系包埋樹脂に埋め込み、5μmの厚さにスライスし、断面を顕微鏡観察して測定した。

(固有粘度(IV値))

ポリエステル樹脂をフェノール/テトラクロロエタンの1:1混合溶液に溶解させた後、30℃の恒温浴槽中でウベローデ粘度計により比粘度を測定し、固有粘度を求めた。

(成形性)

薄肉化絞り加工法を用いて成形加工した缶を肉眼観察し、下記の基準で成形性を評価した。

- ◎：微小クラックやフィルム割れは認められない。
- ：実用上問題とならない程度のわずかな微小クラックが認められる。
- △：実用上問題となる程度のクラックおよびフィルム割れが認められる。
- ×：成形加工時に破胴する。

(耐食性)

薄肉化絞り加工法を用いて成形加工した缶の缶上部をトリミングし、ネックイン加工、フランジ加工を施した後、水を充填し、缶と同一のポリエステル樹脂被覆金属板から作成した蓋を巻き締めて密封し、130℃で30分間加熱蒸気中で殺菌処理し、37℃で1カ月間経時させた後開封し、缶内部の錆の発生状況を肉眼観察し、下記の基準で耐食性を評価した。

- ◎：錆の発生は認められない。

- : 実用上問題とならない程度のわずかな錆が認められる。
- △ : 実用上問題となる程度の錆が認められる。
- × : 表面にかなりの錆が認められる。

(下地隠蔽性)

薄肉化絞り加工法を用いて成形加工した缶胴部の外面の色調(白さ)と、二酸化チタンを40重量%含有するポリエステル樹脂の無配向フィルムの色調(白さ)を肉眼で比較観察し、下記の基準で缶胴部外面の下地金属の隠蔽性を評価した。

- ◎ : 樹脂フィルムの色調と殆ど同一の色調を示す。
- : 実用上問題とならない程度にわずかに色調の差(白さの低下)が認められる。
- △ : 実用上問題となる程度の色調の差(白さの低下)が認められる。
- × : 色調にかなりの差(白さの低下)が認められる。

(フレーバー性)

薄肉化絞り加工法を用いて成形加工した缶の缶上部をトリミングし、ネックイン加工、フランジ加工を施した後、内容物としてコーヒー飲料を充填し、缶と同一のポリエステル樹脂被覆金属板から作成した蓋を巻き締めて密封し、加熱蒸気(130℃)中で30分間加熱して殺菌処理を施した。次いで、37℃で3週間経時させた後開封し、50人のパネラーにより内容物の経時前後のフレーバーの変化の程度を調査し、経時前後のフレーバーの差が無い、と判定したパネラーの数を基準としてフレーバー性を評価した。

- ◎ : ≥ 40
- : ≥ 35
- △ : < 35 、 ≥ 30
- × : < 30

これらの評価結果を表3に示す。

試料 番号	特 性 評 価 結 果				区 分
	成形性	耐食性	下 地 隠蔽性	フーバ 性	
1	△	×	△	○	比較例
2	○	○	○	○	本発明
3	◎	○	○	○	本発明
4	◎	○	◎	◎	本発明
5	◎	○	◎	◎	本発明
6	×	○	◎	○	比較例
7	○	◎	◎	○	本発明
8	○	◎	◎	○	本発明
9	◎	◎	◎	○	本発明
10	◎	○	◎	◎	本発明
11	○	○	◎	◎	本発明
12	△	○	◎	◎	比較例
13	◎	◎	◎	○	本発明
14	◎	◎	◎	◎	本発明
15	◎	◎	◎	◎	本発明
16	◎	◎	◎	○	本発明
17	◎	◎	◎	○	本発明

表3に示すように、本発明のポリエステル樹脂被覆金属板は、いずれも成形加工性に優れ、かつ良好な耐食性、色調およびフレーバー性を示すが、缶内面となる側において、上層のポリエステル樹脂が下層のポリエステル樹脂の融解温度よりも高い融解温度を有する2層の樹脂で金属板を被覆し、缶外面となる側において、上層と芯層が下層のポリエステル樹脂の融解温度よりも高い融解温度を有し

、かつ上層と下層の白色顔料含有量を芯層の白色顔料含有量より少なくさせた3層の樹脂で金属板を被覆することにより、加工性、色調、耐食性およびフレーバー性が優れたものになる。

産業上の利用可能性

本発明は、固有粘度が0.6～1.4のポリエステル樹脂からなり、かつ金属板の缶内面となる側を、上層のポリエステル樹脂が下層のポリエステル樹脂の融解温度よりも高い融解温度を有する2層の樹脂で金属板を被覆し、缶外面となる側を、上層と芯層が下層のポリエステル樹脂の融解温度よりも高い融解温度を有し、かつ上層と下層の白色顔料含有量を芯層の白色顔料含有量より少なくさせた3層の樹脂で被覆した金属板であり、薄肉化絞り加工のような厳しい成形加工を施しても樹脂にクラックが生じたり割れたりすることがなく、優れた加工性および耐食性を示す。また缶外面において優れた白さの色調を示す。さらに、本発明のポリエステル樹脂被覆金属板を用いた缶は、内容物のフレーバー性に優れている。

【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP00/06017	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. B32B15/08			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. B32B15/08			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年			
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に利用した用語)			
WPI			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP, 8-311213, A (東レ株式会社), 26. 11月. 1996 (26. 11. 96), 全文献 (ファミリーなし)	1-10	
A	JP, 11-147964, A (帝人株式会社), 2. 6月. 1999 (02. 06. 99), 全文献 (ファミリーなし)	1-10	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日	
28. 11. 00		1212.00	
国際調査機関の名称及びあて先		特許庁審査官 (権限のある職員)	
日本国特許庁 (ISA/JP)		鴨野研一	
郵便番号100-8915		4S 7148	
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 栗栖 洋

山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼
鋳株式会社 技術研究所内

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。